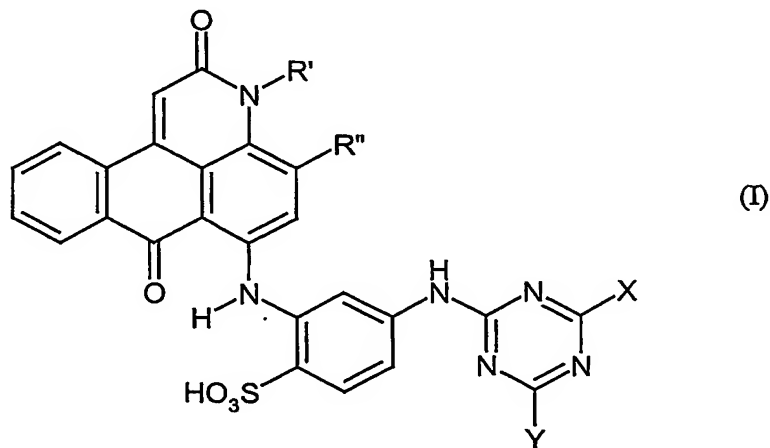


### Acid Red 82 in Mischungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen von Acid Red 82 und Acid Red 80, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung in einer für das Ink-Jet-Verfahren geeigneten Drucktinte. Entsprechende Drucktinten der Farbe Magenta besitzen eine überraschend hohe Langzeitstabilität, mit der Ausdrücke von sehr hoher Licht- und Ozonechtheit und geeigneter Nuance erzeugt werden können.

Unter Ink-Jet-Verfahren wird ein Tintenstrahlaufzeichnungsverfahren verstanden, bei dem Tröpfchen einer Schreibflüssigkeit (Tinte) aus kleinen Düsen auf ein Substrat (Papier, Textilien, Kunststoff, Metall) gespritzt werden. Durch elektronische Steuerung werden die Tröpfchen zu Schriftzeichen oder graphischen Darstellungen zusammengefasst. Die feinen Tintentröpfchen können durch unterschiedliche Verfahren erzeugt werden; bevorzugt werden dabei die allgemein bekannten kontinuierlichen Verfahren und Drop-on-demand-Verfahren (Thermal-Ink-Jet, Bubble-Jet, Piezo-Ink-Jet) eingesetzt.

Aus EP-A-1 123 932 ist der Einsatz von Anthrapyridonderivaten als Magentafarbstoffe im Ink-Jet-Verfahren bekannt, die sich durch eine besonders hohe Licht- und Ozonechtheit auszeichnen. Insbesondere werden dort Farbstoffe des Typs der allgemeinen Formel (I)



worin

- 2 -

R' H oder Alkyl;

R'' H, Alkyl, OPh, SO<sub>3</sub>H oder COOH

5

(Ph = Phenyl)

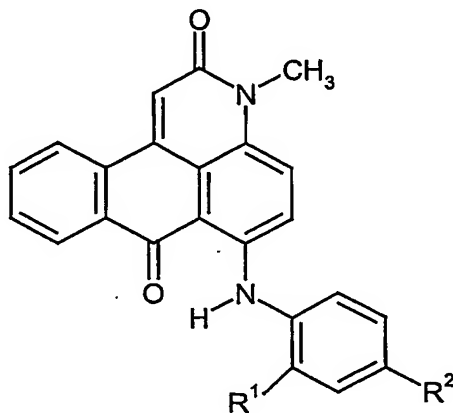
bedeuten, als geeignet beschrieben.

10

Als Substituenten X und Y werden dabei hauptsächlich solche verwendet, die eine erhöhte Löslichkeit des Farbstoffs in wässriger Lösung bewirken. Jedoch geht der Vorteil der erhöhten Löslichkeit dabei mit einer deutlich reduzierten Farbstärke einher. Zudem ist ein relativ hoher synthetischer Aufwand zur Herstellung der Farbstoffe erforderlich.

15

Eine ähnlich hohe Licht- und Ozonstabilität wie Farbstoffe vom Typ I, dafür eine deutlich höhere Farbstärke, bieten bereits strukturell einfachere Anthrapyridone wie beispielsweise C. I. Acid Red 82 (Formel IIb),



20

worin

- a)  $R^1 = H$ ;  $R^2 = SO_3H$  : Acid Red 81
- b)  $R^1 = SO_3H$ ;  $R^2 = SO_3H$  : Acid Red 82
- c)  $R^1 = SO_3H$ ;  $R^2 = CH_3$  : Acid Red 80

5       bedeuten.

Die Farbstoffe sind bereits einzeln für die Verwendung im Ink-Jet-Verfahren beschrieben, beispielsweise in DE-A-2 543 092, DE-A-3 220 334 und in EP-A-1 048 705.

10

Ein praktischer Einsatz des einfach herzustellenden Farbstoffs C. I. Acid Red 82 im Ink-Jet-Verfahren konnte jedoch bisher nicht realisiert werden, da in den für den Ink-Jet-Druck verwendeten Tintenformulierungen keine ausreichende Langzeitstabilität erreicht werden konnte. Zudem ist der Farbton einer im Ink-Jet-Verfahren verdruckten wässrigen Tintenlösung von Acid Red 82 rotstichiger als die üblicherweise als Magentakomponente in einem Tintenset verwendeten Farbstofflösungen.

15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine Möglichkeit zur Verwendung des Farbstoffs C. I. Acid Red 82 in für das Ink-Jet-Verfahren üblichen Tinten bereitzustellen, die eine sehr gute Langzeitstabilität und gegebenenfalls zusätzlich eine leichte bathochrome Verschiebung der Nuance bei gleichbleibender Licht- und Ozonetchtheit im Ausdruck bietet. Außerdem sollte deren technische Realisierung den Aufwand für die Herstellung von Acid Red 82 nicht übersteigen.

20

25

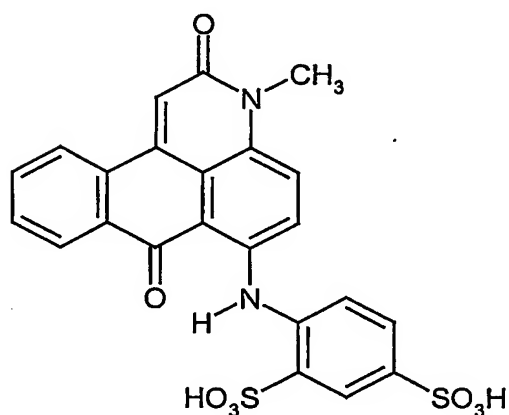
Überraschender Weise wurde nun gefunden, dass eine Mischung von Acid Red 82 mit dem Anthrapyridonfarbstoff C. I. Acid Red 80 (IIc) in Tintenformulierungen eine deutlich erhöhte Langzeitstabilität aufweist, obwohl die Löslichkeit von Acid Red 80 geringer als die von Acid Red 82 ist.

30

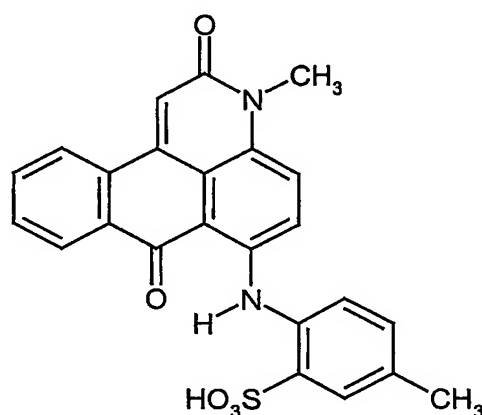
Eine entsprechende Mischung von Acid Red 82 und Acid Red 81 ergab dagegen eine deutlich schlechtere Langzeitstabilität.

Die Erfindung betrifft daher eine Mischung, enthaltend die Farbstoffe C.I. Acid Red 82 (Formel IIb) und C.I. Acid Red 80 (Formel IIc).

5



(IIb)



(IIc)

Bevorzugte Mischungen sind dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von (IIb) zu (IIc) 99:1 bis 1:99, vorzugsweise 98:2 bis 50:50, insbesondere 96:4 bis 70:30, ganz besonders bevorzugt 95:5 bis 85:15, beträgt.

10

Die Farbstoffe der Formeln (IIb) und (IIc) liegen vorzugsweise in Form ihrer Salze vor, wobei als Kationen Natrium, Lithium, Ammonium, Tetraalkylammonium, Trialkanolammonium, Alkyldialkanolammonium verwendet werden.

15

Die erfindungsgemäßen Mischungen können in fester Form beispielsweise als Pulver oder Granulate sowie in flüssiger Form beispielsweise als Suspension wie Pasten oder wässrigen Lösungen vorliegen.

20

Besonders bevorzugt liegen die erfindungsgemäßen Mischungen als wässrige Lösungen vor, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind.

Die erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen können neben den Farbstoffen der Formeln (IIb) und (IIc) selbstverständlich auch noch weitere Farbstoffe, insbesondere zum Nuancieren enthalten.

5

Bevorzugt sind sie dadurch gekennzeichnet, dass 90 bis 100 Gew.-% insbesondere 95 bis 100, vorzugsweise 98 bis 100 Gew.-% der Farbstoffmenge aus Farbstoffen der Formel (IIb) und (IIc) bestehen.

10 Die erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen enthalten vorzugsweise 0,01 bis 25,0 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 15,0 Gew.-% Farbstoff der Formel (IIb) und (IIc), bevorzugt 0,05 bis 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5,0 Gew.-%. Ebenfalls bevorzugt enthalten sie 25 oder mehr Gew.-%, insbesondere enthalten sie 85 bis 99,99 Gew.-% Wasser und gegebenenfalls Lösungsmittel, vorzugsweise 0 bis 15 50 Gew.-%, insbesondere 0 bis 15 Gew.-%, sowie gegebenenfalls weitere übliche Bestandteile.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen 5 bis 25 Gew.-% an Farbstoff, wobei 90-100 Gew.-% der Farbstoffmenge aus Farbstoffen der Formel (IIb) und (IIc) bestehen und der Rest Wasser. Diese 20 werden insbesondere als Konzentrate zur Herstellung von Tinten verwendet.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen wässrigen Lösung 0,01 bis 15,0 Gew.-% Farbstoff der Formel (IIb) und (IIc), 25 bevorzugt 0,05 bis 10,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5,0 Gew.-%. Ebenfalls bevorzugt enthalten diese 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% organisches Lösungsmittel. Derartige wässrige Lösungen werden vorzugsweise als Aufzeichnungsflüssigkeit (Tinte) verwendet.

30 Bevorzugte organische Lösungsmittel sind solche, die mit Wasser mischbar sind, insbesondere Alkohole und deren Ether oder Ester, Carbonsäureamide, Harnstoffe,

Sulfoxide und Sulfone, insbesondere solche mit Molekulargewichten  $<200$  g/Mol. Besonders geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise: Methanol, Ethanol, Propanol; Ethylen-, Propylen-, Diethylen-, Thiodiethylen- und Dipropylenglykol; Butandiol; -Hydroxypropionitril, Pentamethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl-,  
5 propyl- und butylether, Ethylendiglykolmonoethylether, Triethylenglykolmono-butylether, Butylpolyglykol, Formamid, Triethylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,3,6-Hexantriol, Essigsäure-2-hydroxyethylester, Essigsäure-2(2'-hydroxy)-ethylester, Glycerin, Glykolacetat, 1,2-Dihydroxypropan, 1-Methoxy-2-propanol, 2-Methoxy-1-propanol, N,N-Dimethylformamid, Pyrrolidon,  $\epsilon$ -Caprolactam, N-Methyl-capro-  
10 lactam, Butyrolacton, Harnstoff, Tetramethylharnstoff, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, N,N'-Dimethylolpropylenharnstoff, Dimethylsulfoxid, Dimethylsulfon, Sulfolan, Isopropanol, Polyethylenglykol sowie Mischungen davon.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen mög-  
15 lichst wenig Fremdsalze enthalten. Unter Fremdsalzen sind in diesem Zusammen-  
hang in der Regel solche Salze zu verstehen, die bei der Synthese der Farbstoffe der Formel (IIb) und (IIc) anfallen können, z.B. Natrium- oder Kaliumchlorid oder Natrium- oder Kaliumsulfat sowie Mischungen davon.

20 Der Fremdsalzgehalt ist vorzugsweise  $<1$  Gew.-% bezogen auf die Lösung, insbe-  
sondere  $<0,5$  Gew.-%.

Ein entsprechend kleiner Fremdsalzgehalt kann beispielsweise durch Reversosmose oder Ultrafiltration mittels entsprechender Membranen erhalten werden.

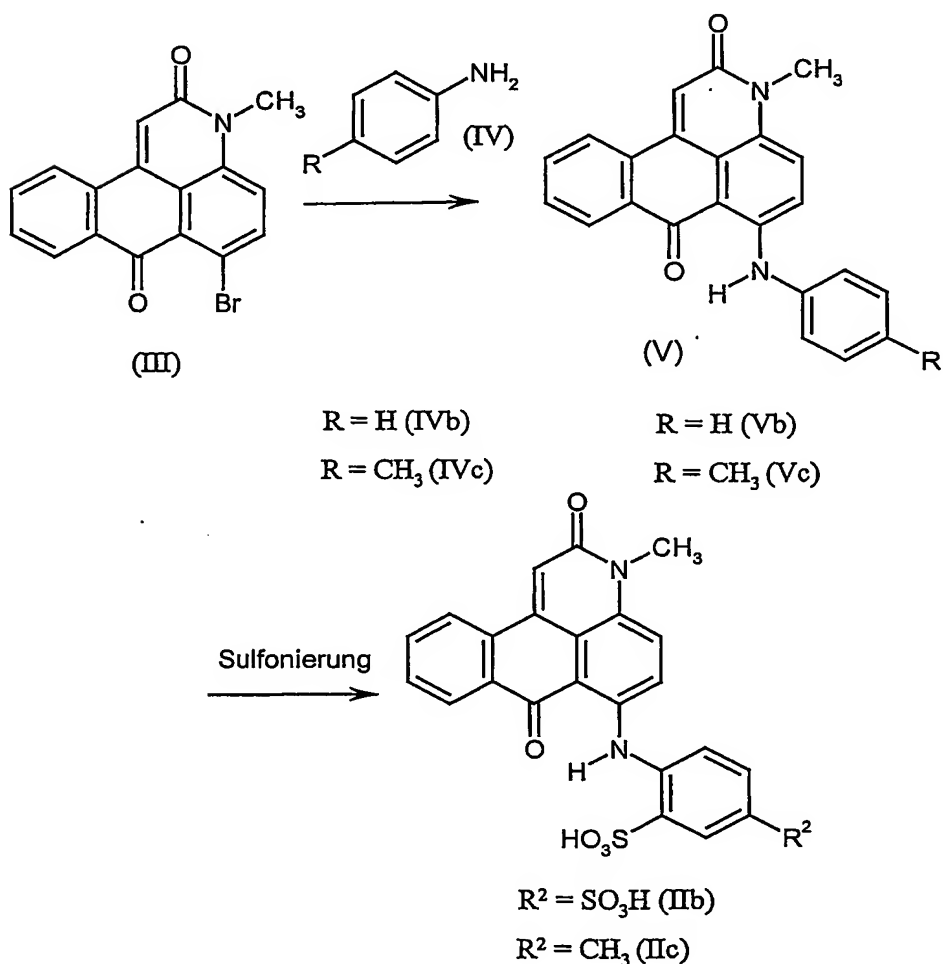
25

Die erfindungsgemäße Mischung kann beispielsweise dadurch hergestellt werden, dass man

a) die Farbstoffe der Formeln (IIb) und (IIc) miteinander mischt oder

30

- b) eine Verbindung der Formel (III) mit einer Mischung von Anilinen der Formeln (IVb) und (IVc) umsetzt und die resultierende Mischung von Verbindungen der Formeln (Vb) und (Vc) sulfiert oder
- 5 c) die Verbindungen der Formel (Vb) und (Vc) separat herstellt und gemeinsam zu der erfindungsgemäßen Mischung sulfiert.



- 10 Bei der Herstellungsverfahren b) wird 6-Brom-3-methyl-3H-dibenz[f,i]isochinolin-2,7-dion der Formel (III) vorzugsweise in einem Gemisch aus Anilin und 4-Methylanilin (IVb + IVc) in einem zum gewünschten Verhältnis der Endprodukte (IIb und IIc) berechneten Verhältnis, insbesondere von 95,3 : 4,7, unter Zusatz von Natriumcarbonat, insbesondere bei einer Temperatur von 170-180°C, umgesetzt und

die erhaltene gemischte Farbbase (Vb und Vc) anschließend mittels eines Sulfonierungsmittels, beispielsweise Schwefelsäure mit 20% Anteil Schwefeltrioxid (Oleum 20%), zu dem Produktgemisch aus A. R. 82 (IIb) und A. R. 80 (IIc) sulfiert. Bevorzugt erfolgt die Sulfonierung bei 20-40°C. Durch reverse Osmose kann danach  
5 die Mischung entsalzt und mit geeigneten Lösungs- und Hilfsmitteln zu einer Tinte für den Einsatz im Ink-Jet-Verfahren vermischt werden. Dies gilt auch für die nach Variante c) hergestellten Mischungen.

Bei der Herstellungsvariante c) werden durch Umsetzung von 6-Brom-3-methyl-3H-dibenz[f,i,j]-isochinolin-2,7-dion der Formel (III) vorzugsweise mit Anilin  
10 beziehungsweise 4-Methylanilin (IVb bzw. IVc) die Farbbasen (Va und Vb) separat hergestellt, in einem zum gewünschten Verhältnis der Endprodukte berechneten Verhältnis gemischt und weiter wie oben beschrieben sulfiert.

15 Durch getrennte Umsetzung können die Produkte A. R. 82 (IIb) und A. R. 80 (IIc) gemäß der Alternative a) hergestellt und in einem zum gewünschten Verhältnis der Endprodukte berechneten Verhältnis gemischt werden. Nach einer möglichen Entsalzung können die Lösungen dann weiter mit geeigneten Lösungs- und Hilfsmitteln zu einer Tinte für den Einsatz im Ink-Jet-Verfahren vermischt werden.

20 Die Alternative b) wird bevorzugt eingesetzt.

Als Hilfsmittel kommen beispielsweise Lösungsvermittler, Dispergiermittel, Netzmittel, Biozide oder Puffersysteme in Frage. Der Anteil dieser Komponenten liegt in der Regel bei 0 – 10 Gew.-%, vorzugsweise bei 0 – 5 Gew.-%, bezogen auf  
25 das Gewicht der Präparation.

Bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Farbstoffgemisches in Form wässriger Lösungen als Aufzeichnungsflüssigkeit für Ink-Jet-Aufzeichnungssysteme ergeben sich folgende Vorteile im Vergleich zur Verwendung von C. I. Acid Red 82 als  
30 Einzelfarbstoff für den gleichen Zweck:



- 9 -

- Es wird eine hohe Langzeitstabilität der Tintenformulierung in Bezug auf die Veränderung von physikalischen Eigenschaften und die Bildung von Ablagerungen erreicht;
- Der Farbton der im Ink-Jet-Verfahren verdruckten Tintenformulierung wird bathochrom verschoben.

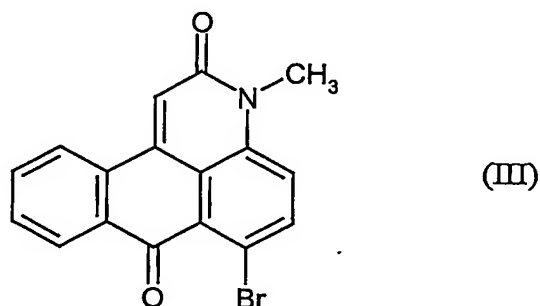
Die folgenden Vorteile der Verwendung des Einzelfarbstoffs bleiben unverändert erhalten:

- Es wird eine sehr hohe Licht- und Ozonetchtheit der im Ink-Jet-Verfahren erhaltenen Drucke erreicht;
- Es liegt eine im Vergleich zu den oben genannten komplexer aufgebauten Anthrapyridonfarbstoffen der Formel I höhere Farbstärke vor;
- Die Herstellung des Farbstoffgemischs ist mit einem vergleichsweise geringen synthetischen Aufwand verbunden, der lediglich dem der Herstellung des Einzelfarbstoffs entspricht.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Bei den Angaben in Teilen handelt es sich um Gewichtsteile.

**Beispiel 1 (Acid Red 82)**

Zur Herstellung von C. I. Acid Red 82 wurden 150 Teile Anilin, 12 Teile Natriumcarbonat und 60 Teile 6-Brom-3-methyl-3H-dibenz[f,i]isochinolin-2,7-dion (III) 4 h auf 180 °C erhitzt,



wobei frei werdendes Wasser mittels Wasserabscheider aus der Reaktion entfernt wurde. Nach Abkühlen auf 80 °C wurden 120 Teile Methanol zugesetzt, auf Raumtemperatur abgekühlt, abgesaugt und mit 40 Teilen Methanol gewaschen. Der Rückstand wurde in 150 Teilen Wasser angeschlämmt, mit konz. Salzsäure auf einen pH-Wert von 1 gestellt und 1 h bei 80 °C getempert. Anschließend wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Die erhaltene Paste (65 Teile) wurde portionsweise so in 210 Teile Oleum 20% eingetragen, dass die Temperatur 40 °C nicht überschritt, und 16 h bei 40 °C gerührt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf 800 Teile Eis ausgetragen, abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Der feuchte Preßkuchen wurde in 300 ml destilliertem Wasser gelöst, mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,5 gestellt und mittels reverser Osmose auf einem Salzgehalt von kleiner 0.1 Gew.-%, bezogen auf die Lösung, entsalzt. Anschließend wurde mit destilliertem Wasser ein Endvolumen von 890 mL eingestellt. Die so erhaltene wässrige Farbstofflösung enthält 10 Gew.-% Reinfarbstoff Acid Red 82.

**Beispiel 2** (Acid Red 80)

Zur Herstellung von C. I. Acid Red 80 arbeitete man wie in Beispiel 1, verwendete jedoch anstelle von 150 Teilen Anilin 170 Teile 4-Methylanilin. Nach der Entsalzung  
5 mittels reverser Osmose wurde mit destilliertem Wasser auf ein Endvolumen von 760 mL eingestellt. Die so erhaltene wässrige Farbstofflösung enthält 10% Reinfarbstoff Acid Red 80.

**Beispiel 3**

10

Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Mischung der Komponenten Acid Red 82 und Acid Red 80 im Verhältnis 90:10, bezogen auf Gew.-% Reinfarbstoff, arbeitete man wie in Beispiel 1, verwendete jedoch anstelle von 150 Teilen Anilin eine  
15 Mischung aus 143 Teilen Anilin und 7 Teilen 4-Methylanilin. Nach der Entsalzung mittels reverser Osmose wurde mit destilliertem Wasser auf ein Endvolumen von 870 mL eingestellt. Die so erhaltene wässrige Farbstofflösung enthält 10% Reinfarbstoff als Gemisch von Acid Red 82 und Acid Red 80.

**Beispiel 4** (Vergleichsbeispiel)

20

Zur Herstellung einer für das Ink-Jet-Verfahren geeigneten Tinte wurden folgende Komponenten miteinander vermischt und über ein Cellulosenitrat-Filter der Porengröße 0.2 µm filtriert. Die Tintenformulierung ist in ihrer Zusammensetzung einer  
üblichen Drucktinte analog, wie sie z.B. in EP-A 1048705 offenbart ist.

25

Farbstofflösung C. I. Acid Red 82 aus Beispiel 1	30 Teile
Destilliertes Wasser	35 Teile
Glycerin	5 Teile
Diethylenglycol	15 Teile
30 Diethylenglycol-Monobutylether	5 Teile
1,3-Dimethylimidazolidin-2-on	5 Teile

N,N-Dimethylharnstoff

5 Teile

5 In dieser Tintenformulierung wurden nach einer Lagerzeit von 8 Wochen bei Raumtemperatur und unabhängig davon nach einer Lagerzeit von 20 Tagen bei 50 °C Ausfällungen beobachtet.

**Beispiel 5** (Vergleichsbeispiel)

10 Arbeitete man wie in Beispiel 4, verwendete jedoch eine nach Beispiel 2 hergestellte Farbstofflösung von C. I. Acid Red 80, wurden in der Tintenformulierung nach einer Lagerzeit von 6 Wochen bei Raumtemperatur und unabhängig davon nach einer Lagerzeit von 20 Tagen bei 50 °C Ausfällungen beobachtet.

**Beispiel 6** (Vergleichsbeispiel)

15 Arbeitete man wie in Beispiel 4, verwendete jedoch eine durch Mischung der Einzelfarbstoffe hergestellte 10%ige Farbstofflösung von C. I. Acid Red 82 und Acid Red 81 im Verhältnis 90:10, wurden in der Tintenformulierung nach einer Lagerzeit von 2 Wochen bei Raumtemperatur und unabhängig davon nach einer Lagerzeit von  
20 5 Tagen bei 50 °C Ausfällungen beobachtet.

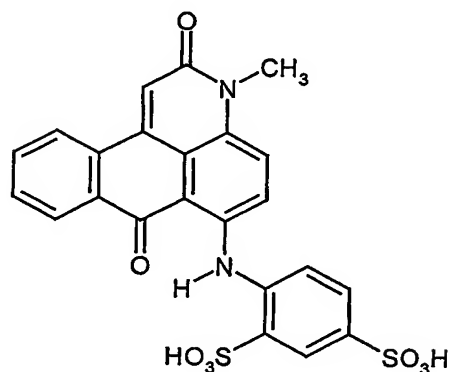
**Beispiel 7**

25 Arbeitete man wie in Beispiel 4, verwendete jedoch die erfindungsgemäße, nach Beispiel 3 hergestellte Farbstofflösung, konnten auch nach einer Lagerzeit von 6 Monaten bei Raumtemperatur oder bei 50 °C keinerlei Ausfällungen beobachtet werden.

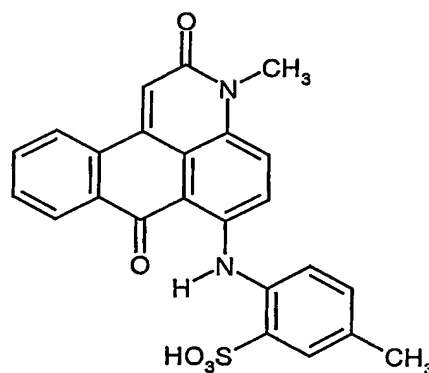
30 Gleiches wurde im Übrigen beobachtet, wenn die beiden Farbstoffe nicht gemeinsam hergestellt, sondern nach dem separaten Herstellen gemischt und die Mischungen eingesetzt wurden.

**Patentansprüche**

1. Mischung, enthaltend die Farbstoffe C.I. Acid Red 82 (Formel IIb) und C.I. Acid Red 80 (Formel IIc)



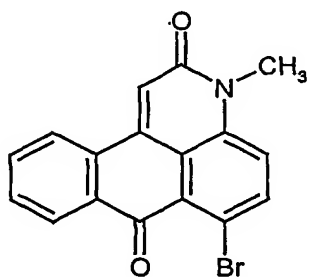
(IIb)



(IIc)

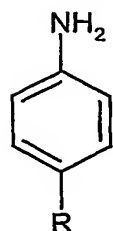
2. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von (IIb) zu (IIc) 99:1 bis 1:99, vorzugsweise 98:2 bis 50:50, insbesondere 96:4 bis 70:30, ganz besonders bevorzugt 95:5 bis 85:15, beträgt.
3. Mischungen gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die genannten Farbstoffe in Form ihrer Salze vorliegen, wobei als Kationen Natrium, Lithium, Ammonium, Tetraalkylammonium, Trialkanolammonium, Alkyldialkanolammonium verwendet werden.
4. Wässrige Lösung enthaltend eine Mischung gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3.
5. Wässrige Lösung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass 90 bis 100 Gew.-% der Farbstoffmenge aus Farbstoffen der Formel (IIb) und (IIc) bestehen.

6. Wässrige Lösung gemäß einem der Ansprüche 4 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoffanteil der Farbstoffe (IIb) und (IIc) 0.01 bis 15.0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung, beträgt.
- 5
7. Wässrige Lösung nach wenigstens einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-%, organische Lösungsmittel enthält.
- 10
8. Verfahren zur Herstellung von Mischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man
- a) die Farbstoffe der Formeln (IIb) und (IIc) miteinander mischt oder
- 15
- b) eine Verbindung der Formel (III)



(III)

mit einer Mischung von Anilinen der Formeln (IVb) und (IVc)



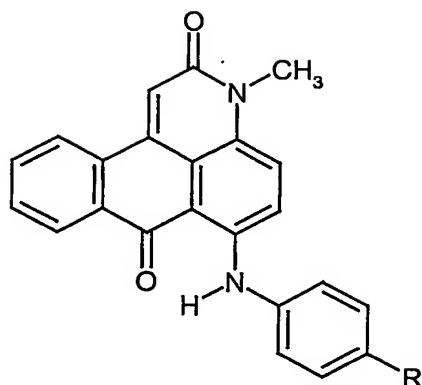
mit

R = H (IVb)

R = CH<sub>3</sub> (IVc)

umsetzt und die resultierende Mischung von Verbindungen der Formeln (Vb) und (Vc)

- 15 -

 $R = H$  (Vb) $R = CH_3$  (Vc)

sulfoniert oder

- 5 c) die Verbindungen der Formel (Vb) und (Ve) separat herstellt und gemeinsam sulfoniert.
9. Verwendung der wässrigen Lösung nach wenigstens einem der Ansprüche 4 bis 7 als Aufzeichnungsflüssigkeit (Tinte) für den Ink-Jet-Druck.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/10210

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C09B67/22 C09D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 911 374 A (SEIKO EPSON CORP) 28 April 1999 (1999-04-28) abstract page 4, paragraph 24 page 8, paragraph 59 ---	1-9
Y	EP 1 048 705 A (SEIKO EPSON CORP) 2 November 2000 (2000-11-02) cited in the application the whole document ---	1-9
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 146 (C-0704), 20 March 1990 (1990-03-20) & JP 02 016171 A (RICOH CO LTD), 19 January 1990 (1990-01-19) abstract --- -/-	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

19 December 2003

Date of mailing of the international search report

05/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dauksch, H



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/10210

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 32 20 334 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 20 January 1983 (1983-01-20) cited in the application abstract page 29, line 6 -page 30, line 36 page 39 -page 40; examples M12,,M14	1-9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 043 (C-152), 19 February 1983 (1983-02-19) -& JP 57 195775 A (FUJI SHASHIN FILM KK), 1 December 1982 (1982-12-01) abstract	1-9
P,A	EP 1 283 248 A (PELIKAN HARDCOPY PRODUCTION AG) 12 February 2003 (2003-02-12) abstract	1-9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10210

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0911374	A	28-04-1999	EP 0911374 A1	28-04-1999
			US 6211265 B1	03-04-2001
			WO 9846685 A1	22-10-1998
EP 1048705	A	02-11-2000	EP 1048705 A1	02-11-2000
			JP 2002003757 A	09-01-2002
			US 6482256 B1	19-11-2002
JP 02016171	A	19-01-1990	NONE	
DE 3220334	A	20-01-1983	JP 1507266 C	13-07-1989
			JP 57197191 A	03-12-1982
			JP 63058105 B	15-11-1988
			DE 3220334 A1	20-01-1983
			GB 2106124 A ,B	07-04-1983
			US 4446470 A	01-05-1984
JP 57195775	A	01-12-1982	JP 1507265 C	13-07-1989
			JP 63058104 B	15-11-1988
EP 1283248	A	12-02-2003	DE 10137135 A1	27-02-2003
			EP 1283248 A2	12-02-2003

# INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 03/10210

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09B67/22 C09D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHED AREAS

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09B C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 911 374 A (SEIKO EPSON CORP) 28. April 1999 (1999-04-28) Zusammenfassung Seite 4, Absatz 24 Seite 8, Absatz 59 ---	1-9
Y	EP 1 048 705 A (SEIKO EPSON CORP) 2. November 2000 (2000-11-02) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-9
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 146 (C-0704), 20. März 1990 (1990-03-20) & JP 02 016171 A (RICOH CO LTD), 19. Januar 1990 (1990-01-19) Zusammenfassung --- -/--	1-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

19. Dezember 2003

Absenddatum des Internationalen Recherchenberichts

05/01/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dauksch, H

# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 03/10210

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 32 20 334 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 20. Januar 1983 (1983-01-20) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Seite 29, Zeile 6 -Seite 30, Zeile 36 Seite 39 -Seite 40; Beispiele M12,,M14 ---	1-9
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 043 (C-152), 19. Februar 1983 (1983-02-19) -& JP 57 195775 A (FUJI SHASHIN FILM KK), 1. Dezember 1982 (1982-12-01) Zusammenfassung ---	1-9
P,A	EP 1 283 248 A (PELIKAN HARDCOPY PRODUCTION AG) 12. Februar 2003 (2003-02-12) Zusammenfassung -----	1-9

# INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Aktenzeichen

PCT/EP 03/10210

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0911374 A	28-04-1999	EP 0911374 A1	28-04-1999
		US 6211265 B1	03-04-2001
		WO 9846685 A1	22-10-1998
EP 1048705 A	02-11-2000	EP 1048705 A1	02-11-2000
		JP 2002003757 A	09-01-2002
		US 6482256 B1	19-11-2002
JP 02016171 A	19-01-1990	KEINE	
DE 3220334 A	20-01-1983	JP 1507266 C	13-07-1989
		JP 57197191 A	03-12-1982
		JP 63058105 B	15-11-1988
		DE 3220334 A1	20-01-1983
		GB 2106124 A , B	07-04-1983
		US 4446470 A	01-05-1984
JP 57195775 A	01-12-1982	JP 1507265 C	13-07-1989
		JP 63058104 B	15-11-1988
EP 1283248 A	12-02-2003	DE 10137135 A1	27-02-2003
		EP 1283248 A2	12-02-2003